



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIA FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**Influência da amostragem e do tempo de armazenamento de resíduos
de incêndios sobre a detecção de agentes acelerantes usando SPME-
GC-MS**

Estágio supervisionado QMC 5510

Acadêmica: MARIA EULÁLIA FERNANDES

Orientador: Dr. EDUARDO CARASEK DA ROCHA
Supervisor: Cap. VANDERLEI VANDERLINO VIDAL

Florianópolis, Junho de 2005.



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIA FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**Influência da amostragem e do tempo de armazenamento de resíduos
de incêndios sobre a detecção de agentes acelerantes usando SPME-
GC-MS**

Relatório de Estágio Supervisionado
submetido ao curso de Graduação
de Química como requisito para a
obtenção do grau de Bacharel em
Química

Florianópolis, Junho de 2005.

AGRADECIMENTOS

A toda a minha família pelo apoio em todos os momentos;

Ao professor Eduardo Carasek da Rocha, pela orientação;

Ao Comando Geral do Corpo de Bombeiros Militar do Estado de Santa Catarina, por todos os esforços feitos para a realização deste trabalho;

Ao Cap. Vanderlino, pela confiança, incentivo e amizade;

Em especial a Janaína e Denise por terem acompanhado e auxiliado muito na realização desse trabalho;

Aos colegas do Comando Geral do Corpo de Bombeiros Militar do Estado de Santa Catarina .

Às minhas amigas kariny, Lia e Stela por todos os momentos que passamos juntas;

À todos os professores do Departamento de Química.

SUMÁRIO

| | |
|---|-----|
| Lista de Figuras..... | i |
| Lista de Tabelas | iii |
| Siglas e Abreviações | iv |
| Resumo | v |
| | |
| 1. INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 1.1. Microextração em Fase Sólida..... | 2 |
| 1.2. O Sistema de Funcionamento da SPME..... | 4 |
| 1.3. Características dos Agentes Acelerantes..... | 6 |
| 1.4. O Sistema Estudado..... | 6 |
| 2. OBJETIVOS..... | 8 |
| 2.1. Objetivo Geral..... | 8 |
| 2.2. Objetivos Específicos..... | 8 |
| 3. PARTE EXPERIMENTAL..... | 9 |
| 3.1. Materiais e Reagentes..... | 9 |
| 3.2. Preparo das Amostras..... | 9 |
| 3.3. Procedimento de SPME..... | 11 |
| 3.4. Análise por Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massas (GC – MS)..... | 12 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 14 |
| 4.1. Análise de Madeira Queimada sem Combustível..... | 14 |
| 4.2. Análise de Madeira Queimada com <i>Diesel</i> | 16 |
| 4.3. Análise de Madeira Queimada com Gasolina..... | 20 |
| 4.4. Análise de Madeira Queimada com Querosene..... | 24 |
| 5. CONCLUSÃO..... | 29 |
| 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 30 |
| 7. ANEXOS | |

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** – Dispositivo de SPME comercializado pela Supelco.....3
- Figura2** – Vista interna do conjunto do dispositivo de fibra ao holder.....3
- Figura 3** – Passos da SPME: **(a)** sorção ou extração (com tipo de amostragem por headspace) e **(b)** dessorção no injetor aquecido GC.....5
- Figura 4** – Representação da etapa de sorção dos analitos: 1) holder; 2) fibra exposta; 3) frasco de vidro contendo a amostra; 4) banho aquecido; 5) chapa de aquecimento; 6) suporte universal com garras.....11
- Figura 5** – TIC obtido com a fibra PA da análise da amostra de madeira queimada sem combustível.15
- Figura 6** – TIC obtido através da queima da madeira com *diesel*. Os compostos em vermelho são os compostos majoritários. Os picos que apresentam um (*) são referentes aos compostos originados pela madeira.....17
- Figura 7** – Resultados obtidos, através do monitoramento nos diferentes tempos de estocagem (A) e coleta (B), da queima da madeira com *diesel*. Os compostos majoritários, representados pelos números 1-6 são n-tetradecano, n-pentadecano, n-hexadecano, pristano, n-octadecano e fitano respectivamente.....19
- Figura 8** – TIC obtido através da queima da madeira com gasolina. Os compostos 1-12 estão representados na Tabela 4, sendo que os compostos em vermelho são os majoritários. Os picos que apresentam um (*) são referentes aos compostos originados pela madeira.....21

Figura 9 – Resultados obtidos, através do monitoramento nos diferentes tempos de estocagem (A) e coleta (B), da queima da madeira com gasolina. Os compostos majoritários, representados pelos números 1-6 são 1,2,3-trimetilbenzeno, 1,3,5-trimetilbenzeno, 1H indeno (2,3-dihidro-2-metil), 1,2,3,5-tetrametilbenzeno, 1H indeno (2,3-dihidro-5-metil) e 2,3-dimetilnaftaleno respectivamente.....23

Figura 10 – TIC obtido através da queima da madeira com querosene. Os compostos 1-20 estão representados na Tabela 5. Os picos que apresentam um (*) são referentes aos compostos originados pela madeira.....25

Figura 11 – Resultados obtidos, através do monitoramento nos diferentes tempos de estocagem (A) e coleta (B), da queima da madeira com o querosene. Os compostos majoritários, representados pelos números 1-6 são 1,2,4-trimetilbenzeno, n-undecano, 1,2,3,4-tetrametilbenzeno, 1,8-dimetilnaftaleno, n-pentadecano e n-hexadecano respectivamente.....27

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 –Extrações das amostras em seus tempos de estocagem e coleta realizadas..... | 10 |
| Tabela 2 – Produtos extraídos da amostra de madeira queimada sem combustível através do sistema de SPME-GC-MS, com a fibra de PA..... | 15 |
| Tabela 3 – Produtos extraídos da amostra de madeira queimada com <i>diesel</i> através do sistema de SPME-GC-MS, com a fibra de PA..... | 18 |
| Tabela 4 – Produtos extraídos da amostra de madeira queimada com gasolina através do sistema de SPME-GC-MS, com a fibra de PA..... | 22 |
| Tabela 5 – Produtos extraídos da amostra de madeira queimada com querosene através do sistema de SPME-GC-MS, com a fibra de PA..... | 26 |

SIGLAS E ABREVIações

SPME – microextração em fase sólida

HS – headspace

GC – cromatografia gasosa

MS – espectrômetro de massa

PA – poli(acrilato)

TIC – cromatograma de íons totais

BTEX – benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno

GC-MS – cromatografia gasosa acoplada com detector de massa

SPME-GC-MS - microextração em fase sólida acoplada a cromatografia gasosa
com detector de massa

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo avaliar a aplicação da microextração em fase sólida (SPME) na determinação de resíduos de líquidos inflamáveis (acelerantes) presentes em remanescentes de incêndio.

Destruções de incêndio simulados foram analisados por HS-SPME-GC-MS para estudar a influência do tempo de coleta após a ocorrência do mesmo, e a forma de estocagem dos resíduos de incêndio. Desta forma, foram preparadas no laboratório quatro amostras de remanescentes de incêndio utilizando madeira como matriz: (1) madeira queimada; (2) madeira queimada com *diesel*; (3) madeira queimada com gasolina e (4) madeira queimada com querosene. Resíduos destas amostras foram coletados de duas formas: (1) imediatamente após o incêndio eles foram coletados e estocados em frascos hermeticamente fechados até o dia da análise e (2) a coleta era feita no dia da análise. A partir do HS-SPME dessas amostras, foi possível identificar por GC-MS os compostos característicos de cada combustível e também os produtos de pirólise e de combustão que podem atuar como interferentes na análise forense de destroços de incêndio. Esses dados proporcionaram o reconhecimento do agente acelerante que originou o incêndio e poderá ser utilizado para casos reais de incêndios. Pode-se constatar que mesmo após 42 dias, tanto as amostras coletadas e estocadas no dia do incêndio quanto as amostras coletadas no dia da análise, ainda continham traços de agentes acelerantes.

Palavras-chave: SPME, cromatografia gasosa, espectrometria de massas, agentes acelerantes de incêndio.

1. INTRODUÇÃO

O Comando Geral do Corpo de Bombeiros de Santa Catarina, possui um laboratório equipado para realizar análises de traços de agentes acelerantes presentes em remanescentes de incêndios, os principais agentes acelerantes são o *diesel*, a gasolina e o querosene.

O laboratório é equipado com um cromatógrafo a gás, modelo HP 5890 GC Series II, com detector de massas, onde as análises de remanescentes de incêndios são realizadas.

No laboratório era utilizada a cromatografia gasosa como método analítico e a técnica de headspace estático era utilizada para o preparo das amostras. Tendo em vista a necessidade de melhoria na detecção dos compostos, já que as condições de um incêndio são desfavoráveis para a preservação do material obtido para análise, surgiu uma alternativa promissora para metodologias de preparo de amostras, a microextração em fase sólida (SPME), a qual é uma opção relativamente recente. ^(1,2,3)

A primeira divulgação da utilização desta técnica na análise de materiais provenientes de incêndios ocorreu em 1994.^(4,5) A partir disso, uma série de publicações feitas por Furton, Almirall e Bruna no ano de 1995, mostram a facilidade desta técnica, além da excepcional sensibilidade para analisar resíduos de líquidos inflamáveis. ^(6,7,8)

Aparentemente, um combustível altamente volátil como a gasolina não deixaria vestígios depois de um incêndio, porém traços de combustível freqüentemente permanecem até mesmo depois de um intenso incêndio, onde a

coleta bem sucedida e a análise destas amostras podem fornecer informações importantes. ⁽⁹⁾

1.1. Microextração em Fase Sólida

A microextração em fase sólida (SPME) foi desenvolvida por Pawliszyn e colaboradores no final da década de 80, é uma técnica relativamente recente de extração com sorventes e tem sido empregada para operações que criam o elo entre a matriz química e o instrumento analítico. ⁽¹⁰⁾

A SPME difere das demais técnicas de extração porque é uma técnica simples, rápida e de fácil manuseio; além da vantagem da utilização de uma pequena quantidade de amostra, podendo assim ser aplicada a diversas áreas, tais como farmacêutica, ambiental, alimentícia, aromas, forense e toxicológica. ⁽¹¹⁾

Essa técnica é aplicada especialmente para cromatografia gasosa, com vantagens sob as demais técnicas convencionais de extração, como extração líquido-líquido e extração em fase sólida, pois não utiliza solvente, tem alto poder de concentração, é aplicável a muitos tipos de analitos e facilita o transporte do material extraído para o cromatógrafo. ^(12,13)

O princípio da técnica de SPME é o equilíbrio de partição do analito entre a matriz da amostra e um microcomponente extrator, o qual consiste de uma fase polimérica líquida ou sólida, que recobre a fibra de sílica fundida.

O dispositivo de microextração em fase sólida (SPME), representado na Figura 1, consiste de um bastão de fibra ótica de sílica fundida de 100µm de

diâmetro, sendo que os últimos 10 mm de uma das extremidades são recobertos com um fino filme polimérico (espessuras de 7 a 100 μm) ou de um sólido adsorvente ⁽¹²⁾



Figura1 – Dispositivo de SPME comercializado pela Supelco.

Esse bastão de vidro recoberto com material polimérico (denominado fibra) é conectado a um tubo capilar de aço, que contém na outra extremidade uma rosca acoplada a um sistema, o qual funciona com um êmbolo de seringa cromatográfica. Devido à fragilidade destas fibras extratoras, elas são retraídas para dentro do tubo hipodérmico durante a perfuração do septo do frasco da amostra e do injetor do cromatógrafo. Na Figura 2, está representado o sistema completo de SPME.

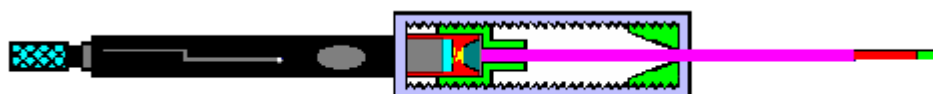


Figura 2 – Vista interna do conjunto do dispositivo de fibra ao holder

1.2. O Sistema de Funcionamento da SPME

A técnica de SPME tem dois tipos de processos de amostragem mais comuns: a amostragem direta e a amostragem por headspace (HS – SPME). Na amostragem direta, a fibra é colocada em contato direto com a amostra líquida ou gasosa, podendo ser aplicada para análise de gases e de amostras líquidas relativamente limpas. Na amostragem por headspace, a fibra é suspensa na região confinada sobre a matriz da amostra. Esse tipo de amostragem é aplicada a amostras de sólidos e líquidos com um número maior de impurezas, e os analitos devem ser voláteis ou semi-voláteis.⁽¹⁴⁾

O procedimento da SPME, ilustrado na Figura 3, é realizado em duas etapas: sorção e dessorção dos analitos. Na etapa de sorção, os analitos de interesse são extraídos da amostra matriz pela exposição da fibra diretamente na amostra (ou ao seu headspace) por um tempo pré-determinado, onde as moléculas do analito se deslocam até a superfície da fibra e penetram no recobrimento até o estabelecimento do equilíbrio.⁽³⁾ Após a etapa de sorção dos analitos, o dispositivo de SPME é removido da amostra e inserido no injetor do cromatógrafo a gás, onde os analitos são termicamente dessorvidos sob fluxo de gás de arraste e carregados para dentro da coluna cromatográfica, para serem separados e quantificados.⁽¹⁵⁾

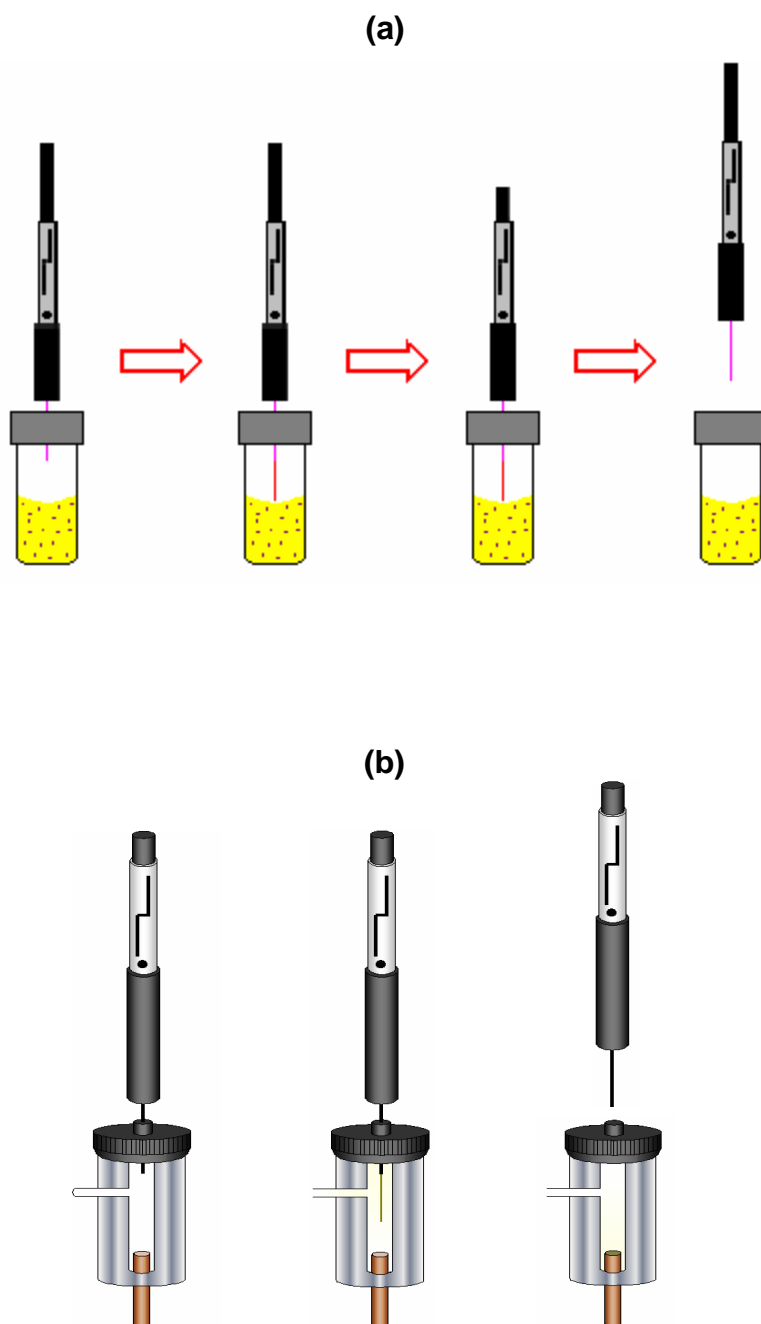


Figura 3 – Passos da SPME: **(a)** sorção ou extração (com tipo de amostragem por headspace) e **(b)** dessorção no injetor aquecido GC.

1.3. Características dos Agentes Acelerantes

A investigação de casos reais de sinistros tem comprovado que muitos dos incêndios têm sido intencionais. Nesses casos, ocorre a utilização de um agente para acelerar a intensidade da fase de ignição e a área incendiada. Portanto, este agente é normalmente um líquido altamente inflamável; como, por exemplo, o *diesel*, a gasolina e o querosene.

A gasolina é caracterizada pela presença de hidrocarbonetos aromáticos, como o benzeno, tolueno, xilenos e etilbenzeno; apresenta, ainda, compostos alifáticos, porém em menor quantidade. O querosene e o óleo *diesel* também apresentam compostos aromáticos, mas os alifáticos são predominantes. A quantidade de carbonos varia de 9 a 20 para o querosene e de 10 a 25 para o *diesel*.^(17, 18,20)

1.4. O Sistema Estudado

O presente trabalho mostra a aplicação da técnica de microextração em fase sólida na identificação dos agentes acelerantes contidos em amostras residuais de incêndios, bem como o estudo do tempo decorrido desde o início do incêndio, circunstâncias ambientais, procedimento de coleta da amostra e o modo de armazenamento em que esses resíduos possam permanecer retidos na amostra.

A microextração em fase sólida (SPME) – apesar de ser considerada uma metodologia analítica bastante recente – juntamente com a cromatografia

gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC-MS), tem sido aplicada na identificação de compostos acelerantes encontrados em materiais remanescentes de incêndios. Da mesma forma, muitos parâmetros têm sido estudados como, por exemplo, natureza da fibra, tempo e temperatura de sorção e dessorção ⁽¹⁹⁾, no intuito de aperfeiçoar o método.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

- Estudar a variável tempo de coleta e de estocagem, bem como o modo de armazenamento, na detecção de traços de agentes acelerantes em remanescentes de incêndios, através da técnica de microextração em fase sólida (SPME)

2.2. Objetivos Específicos

- Simular amostras reais de madeira queimada com *diesel*, gasolina e querosene;
- Monitorar o tempo em que os remanescentes de incêndio retêm os agentes acelerantes, considerando a forma de armazenamento;
- Monitorar o tempo em que os remanescentes de incêndio retêm os agentes acelerantes, considerando o tempo entre o incêndio real e a coleta da amostra;
- Contribuir para o aperfeiçoamento do Laboratório de Perícia em Incêndios do Corpo de Bombeiros Militar de Santa Catarina, para que se obtenha resultados mais efetivos em suas operações.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Materiais e Reagentes

- Os agentes acelerantes utilizados foram: *diesel*, gasolina comum (ambos obtidos em postos Ipiranga) e querosene (Chaminha - LTDA).
- Madeira *pinus* (Madeira Pacheco LTDA) para fazer a queima com os combustíveis.

3.2. Preparo das Amostras

Neste trabalho foram simulados três incêndios através da queima de uma grande massa de madeira cortada em cubos (8 x 8 cm). As simulações foram feitas com gasolina, *diesel* e querosene. As etapas realizadas no preparo destas amostras estão demonstrados na Figura 4. Utilizou-se 50 mL de cada acelerante para efetuar a queima que durou 5 minutos. O incêndio foi extinto com 200 mL de água. Fez-se também a queima da madeira sem combustível, para poder diferenciar, na análise cromatográfica, quais são os compostos provenientes da pirólise da madeira e quais são os dos combustíveis estudados.

Uma massa de aproximadamente 2,8 g de madeira, queimada com seu respectivo acelerante, foi pesada em uma balança eletrônica (Gehaka-BG 2000). Cerca de 13 amostras de cada acelerante foram estocadas logo após os incêndios em frascos de vidro de 20 mL devidamente lacrados com tampa de borracha e lacre de alumínio que foram armazenadas em uma estante, onde eram analisadas em dias pré-determinados. Para estas amostras foi utilizado o termo tempo de estocagem. A parte restante das amostras permaneceu no local

para que fossem submetidas às condições do ambiente externo e assim também, em cada dia pré-determinado coletadas e armazenadas em frascos de vidro devidamente lacrados para posterior análise. Para estas amostras foi utilizado o termo tempo de coleta.

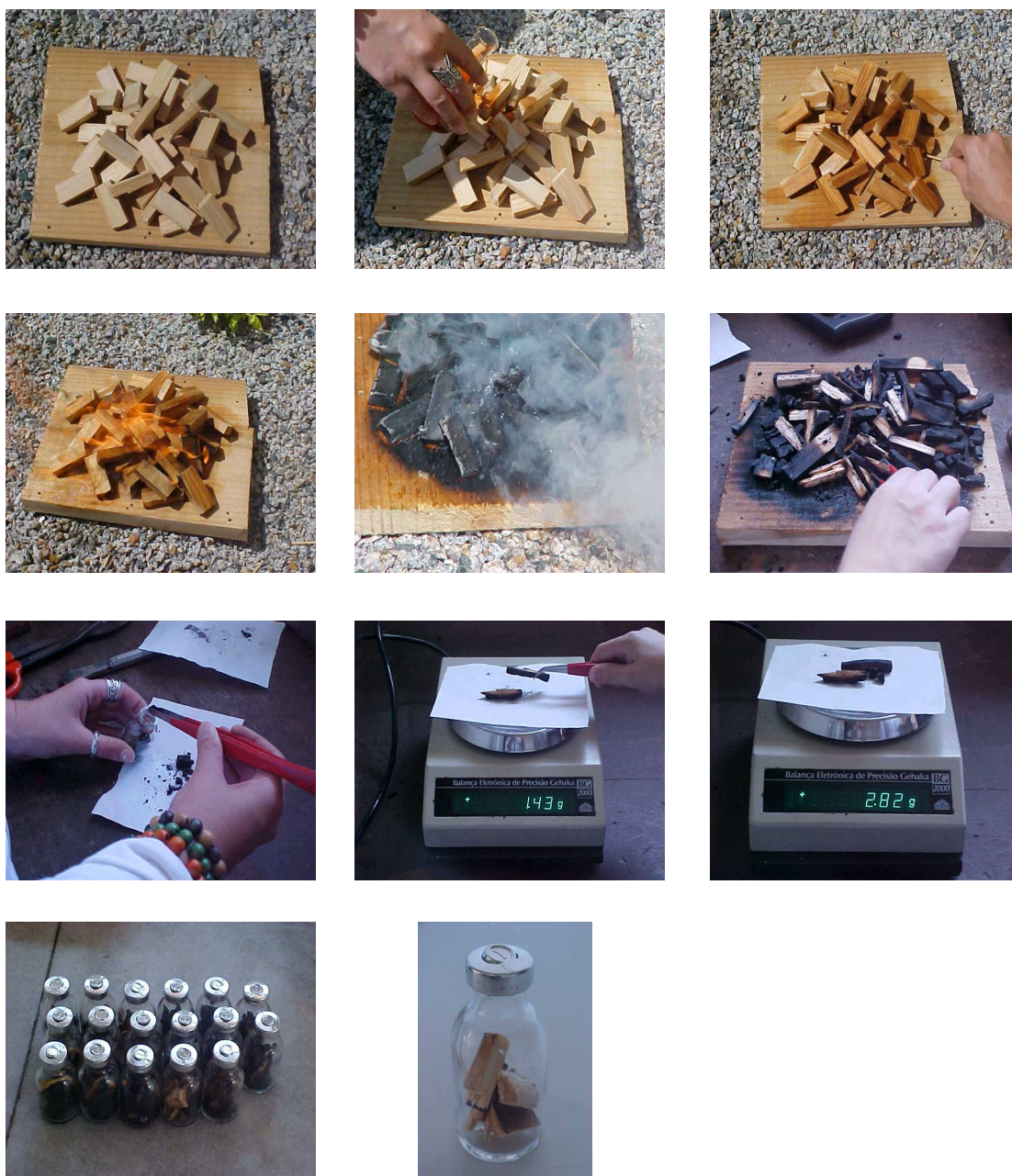


Figura 4 – Representação dos passos realizados na preparação das amostras.

As extrações foram feitas utilizando SPME com amostragem por headspace das amostras estocadas nos frascos de vidro e das coletadas diretamente do local de incêndio no dia da análise, conforme a tabela 1.

Tabela 1 – Extrações das amostras em seus tempos de estocagem e coleta realizadas.

| Dias | Número da amostra (Estocagem) | Número da amostra (Coleta) |
|-------------|--|---------------------------------------|
| 0,125 | 1 | 1 |
| 0,250 | 2 | 2 |
| 1 | 3 | 3 |
| 2 | 4 | 4 |
| 4 | 5 | 5 |
| 5 | 6 | 6 |
| 6 | 7 | 7 |
| 7 | 8 | 8 |
| 14 | 9 | 9 |
| 21 | 10 | 10 |
| 28 | 11 | 11 |
| 35 | 12 | 12 |
| 42 | 13 | 13 |

Após as extrações, as amostras foram analisadas através da técnica de GC – MS.

3.3. Procedimento de SPME

Neste trabalho utilizou-se fibra de poliacrilato (PA), de 85 μm de espessura, e holder obtidos da Supelco, Bellefonte - PA. Antes do uso, a fibra foi condicionada no injetor do cromatógrafo a 300°C por 2 horas como indicado no manual do fabricante.

Utilizou-se uma chapa de aquecimento (MicroQuímica - MQAMA 301) para preparar o banho aquecido, onde foi colocado o frasco contendo a amostra.

Para a extração, a fibra foi colocada em contato com o headspace da amostra, onde ocorreu a sorção dos analitos no recobrimento polimérico da fibra, conforme ilustrado na Figura 4.

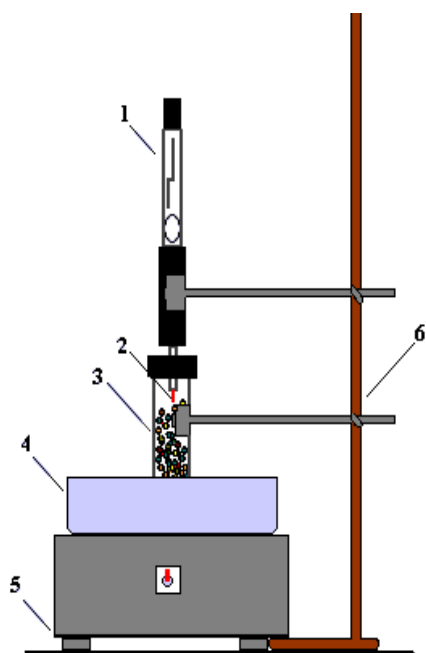


Figura 4: Representação da etapa de sorção dos analitos: 1) holder; 2) fibra exposta; 3) frasco de vidro contendo a amostra; 4) banho aquecido; 5) chapa de aquecimento; 6) suporte universal com garras.

Frascos de 20 mL foram utilizados para acondicionar as amostras de madeira queimada com combustível. O tempo de extração foi de 30 minutos e a temperatura utilizada no banho aquecido foi de 88°C, a qual foi constantemente controlada.

A seguir, a fibra foi inserida diretamente no injetor do cromatógrafo a gás que estava a uma temperatura de 280° C, por 15 minutos, onde ocorreu a dessorção térmica dos analitos retidos na fibra.

3.4. Análise por Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massas (GC – MS)

As determinações foram efetuadas utilizando-se um GC – MS modelo Hewlett Packard 5890 Series II, com detector de massas acoplado e injetor “split-splitless”.

Os analitos foram separados em uma coluna capilar de sílica fundida Agilent HP-5 MS, não-polar (5% - fenil)-metilpolisiloxano, com 30 m x 0,25 mm de diâmetro interno e com fase de recobrimento de 0,25 µm. As injeções foram executadas manualmente.

O gás de arraste utilizado foi o hélio (99,999%), com fluxo constante de 1,0 mL min⁻¹.

A temperatura inicial da coluna foi de 35°C; a taxa de aquecimento utilizada foi de 5°C min⁻¹ até 75°C, permanecendo nesta temperatura por 2,5 minutos, uma nova taxa de aquecimento de 8°C min⁻¹ foi utilizada até alcançar 115°C e finalmente foi utilizada uma taxa de aquecimento de 11°C min⁻¹ até

alcançar a temperatura final de 250°C, onde permaneceu em isoterma por 4 minutos. O tempo total da corrida cromatográfica foi de 31,77 minutos. A temperatura do injetor e interface do detector foi de 280°C.

Os dados foram coletados e analisados usando um computador com software Hewlett Packard ChemStation, versão B-01-00;

Essas mesmas condições cromatográficas foram utilizadas para todas as análises realizadas neste trabalho.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Análise de Madeira Queimada sem Combustível

Os compostos mais comuns, produzidos pela queima da madeira em seu estado natural, são: ácido acético, ácido fórmico, metanol, acetona, fenóis, aldeídos, hidrocarbonetos, alcatrões, siringol e eugenol;^(18,20) mas podem variar de acordo com o tipo de madeira queimada.

Obteve-se um cromatograma de íons totais (TIC) da análise da madeira queimada sem combustível, com cerca de 26 compostos, conforme apresentado na Figura 5. Através da espectrometria de massas foram identificados esses 26 compostos, os quais estão representados na Tabela 2. Esses foram sugeridos pelo banco de dados do programa *ChemStation* B-01-00.

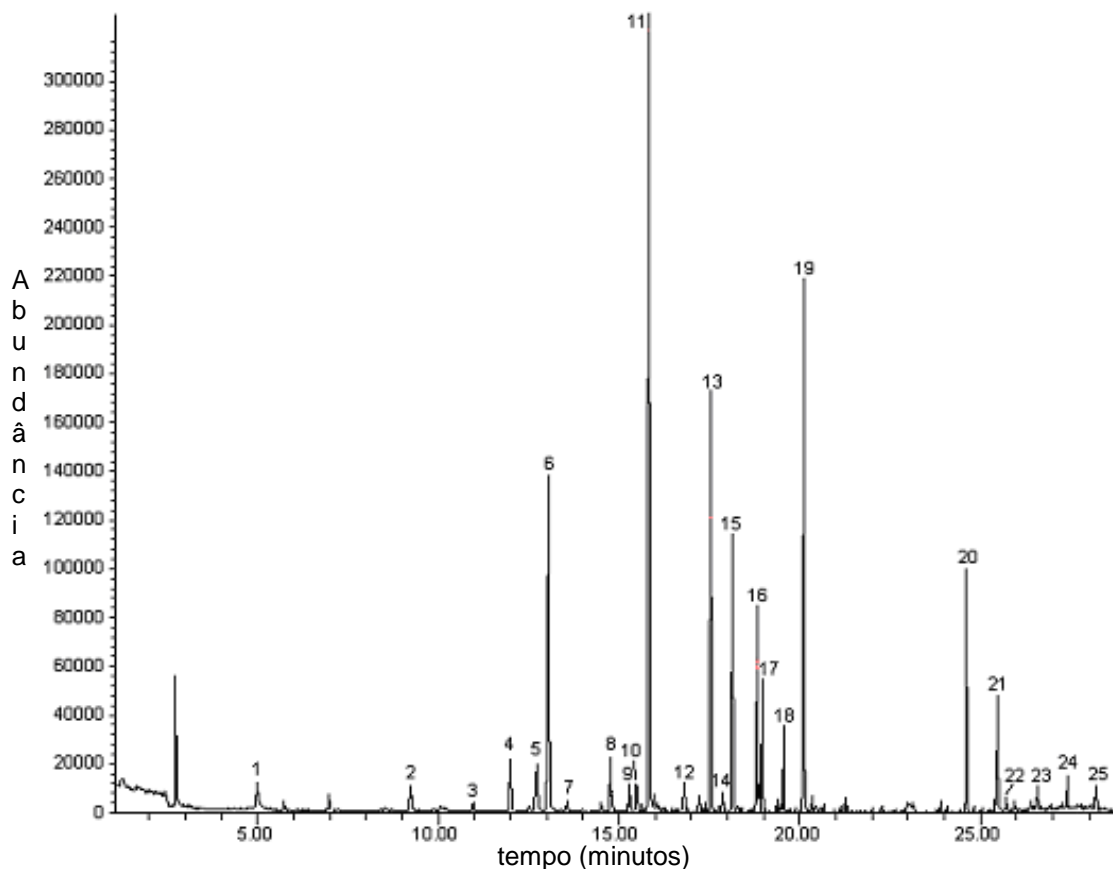


Figura 5 – TIC obtido com a fibra PA da análise da amostra de madeira queimada sem combustível.

Tabela 2 – Produtos extraídos da amostra de madeira queimada sem combustível através do sistema de SPME-GC-MS, com a fibra de PA.

| Composto | Tempo de retenção (min) | Nome do composto | Probabilidade (%) |
|----------|-------------------------|-----------------------------|-------------------|
| 1 | 4.979 | Furfural | 80 |
| 2 | 9.239 | Fenol | 91 |
| 3 | 10.965 | 2-etil-1- hexanol | 64 |
| 4 | 11.984 | 2-metil fenol | 95 |
| 5 | 12.718 | 4-metil-fenol | 95 |
| 6 | 13.049 | 2-metoxi-fenol | 95 |
| 7 | 13.563 | 1-hidroxi-2,6-dimetil fenol | 91 |
| 8 | 14.756 | 3,5-xileno | 96 |

| | | | |
|----|--------|------------------------------|----|
| 9 | 15.298 | 3,5-xileno | 91 |
| 10 | 15.482 | Dimetilfenilfosfina | 78 |
| 11 | 15.830 | 2-metoxi-4-metilfenol | 94 |
| 12 | 16.804 | 2,4-dimetoxitolueno | 64 |
| 13 | 17.547 | 4-etil-2-metoxi fenol | 94 |
| 14 | 17.869 | Tridecano | 87 |
| 15 | 18.135 | 4-vinil-2-metoxi fenol | 94 |
| 16 | 18.814 | Eugenol | 98 |
| 17 | 18.961 | 2-metoxi-4-propil fenol | 90 |
| 18 | 19.549 | Cis-isoeugenol | 97 |
| 19 | 20.109 | 2-metoxi-4-fenol | 97 |
| 20 | 24.616 | Ácido carboxílico | 83 |
| 21 | 25.479 | Ac. 1,2-benzenodicarboxílico | 95 |
| 22 | 25.727 | n- heptadecano | 72 |
| 23 | 26.581 | n-eicosano | 83 |
| 24 | 27.398 | n-hexatriaconta | 90 |
| 25 | 29.106 | n-tetradecano | 53 |
| 26 | 30.923 | Diisooctil fitalato | 83 |

4.2. Análise de Madeira Queimada com *Diesel*

O óleo *diesel* é um combustível derivado do petróleo, que está classificado como um produto de composição pesada, ou seja, possui uma quantidade de átomos de carbono que varia de 10 a 25. ^(17, 18) Na composição do *diesel*, os hidrocarbonetos são os mais abundantes, além deles, também são comuns os cicloalcanos e os aromáticos, porém em menor quantidade ⁽¹⁸⁾, entre eles estão: n- tetradecano; n-pentadecano; n-hexadecano; n-heptadecano;

pristano, n-octadecano; fitano; n-nonadecano; n-eicosano; n-heneicosano; n-docosano e n-tricosano. ⁽²¹⁾

Foi obtido um cromatograma de íons totais (TIC) da análise da madeira queimada com *diesel* (Figura 6). Observou-se muitos compostos, porém apenas 7 destes são provenientes da queima do *diesel*. Os picos em vermelho indicam os 6 compostos majoritários que foram utilizados na construção dos gráficos.

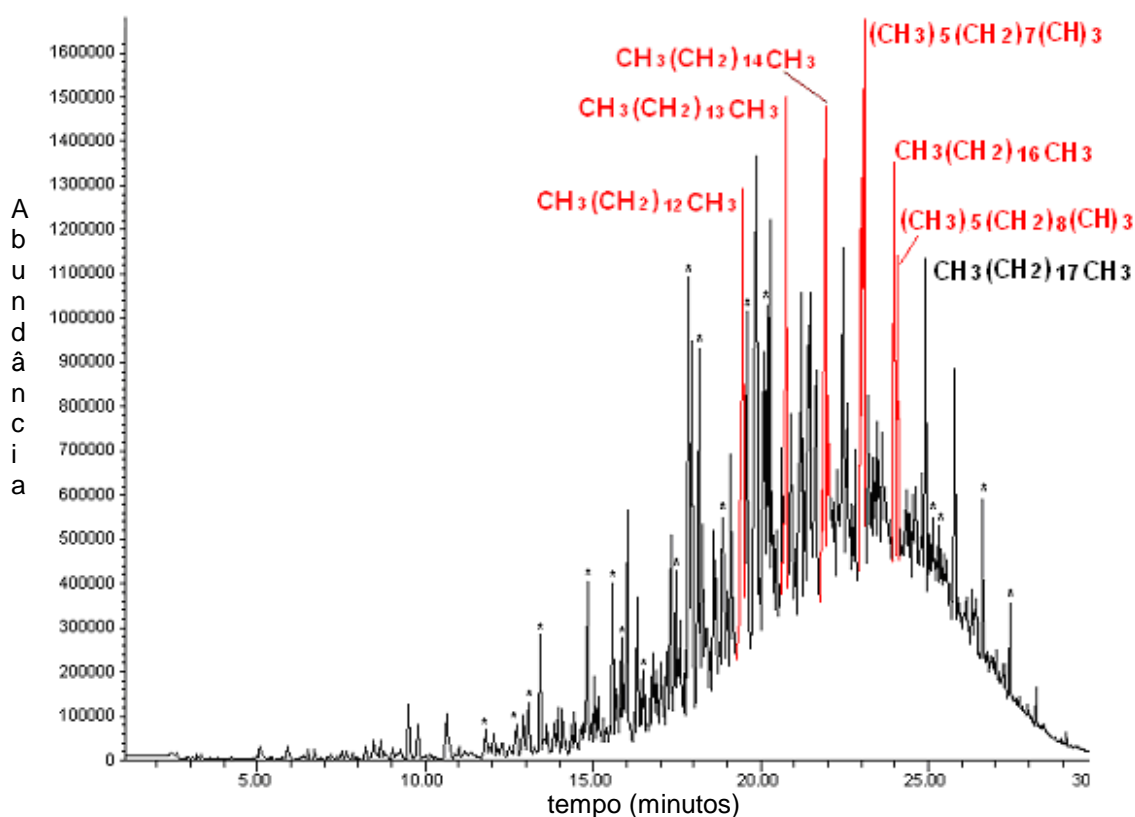


Figura 6 - TIC obtido através da queima da madeira com *diesel*. Os compostos em vermelho são os compostos majoritários. Os picos que apresentam um (*) são referentes aos compostos originados pela madeira.

Os picos que apresentam um (*) são referentes aos compostos originados pela queima da madeira, os outros são do próprio combustível. Essa identificação e distinção foram feitas comparando-se os tempos de retenção dos compostos obtidos através da queima da madeira.

Na Tabela 3 estão representados os compostos da queima da madeira com o *diesel* que foram identificados por espectrometria de massa. Os mesmos foram sugeridos pelo banco de dados do programa *ChemStation* B-01-00. Os compostos que estão em vermelho são os compostos majoritários encontrados na queima do *diesel*, estes foram escolhidos a fim de facilitar a visualização dos diferentes tempos de análise nos gráficos.

Tabela 3 – Produtos extraídos da amostra de madeira queimada com *diesel* através do sistema de SPME-GC-MS, com a fibra de PA.

| Composto | Tempo de retenção (min) | Nome do composto | Probabilidade (%) |
|----------|-------------------------|------------------|-------------------|
| 1 | 19.487 | n-tetradecano | 96 |
| 2 | 20.780 | n-pentadecano | 98 |
| 3 | 21.943 | n-hexadecano | 97 |
| 4 | 23,089 | pristano | 98 |
| 5 | 23.987 | n-octadecano | 98 |
| 6 | 24.088 | fitano | 96 |
| 7 | 24.931 | nonadecano | 98 |

Na Figura 7 estão representados os gráficos com os resultados obtidos da análise da queima da madeira com óleo *diesel* em relação ao tempo de estocagem e tempo de coleta.

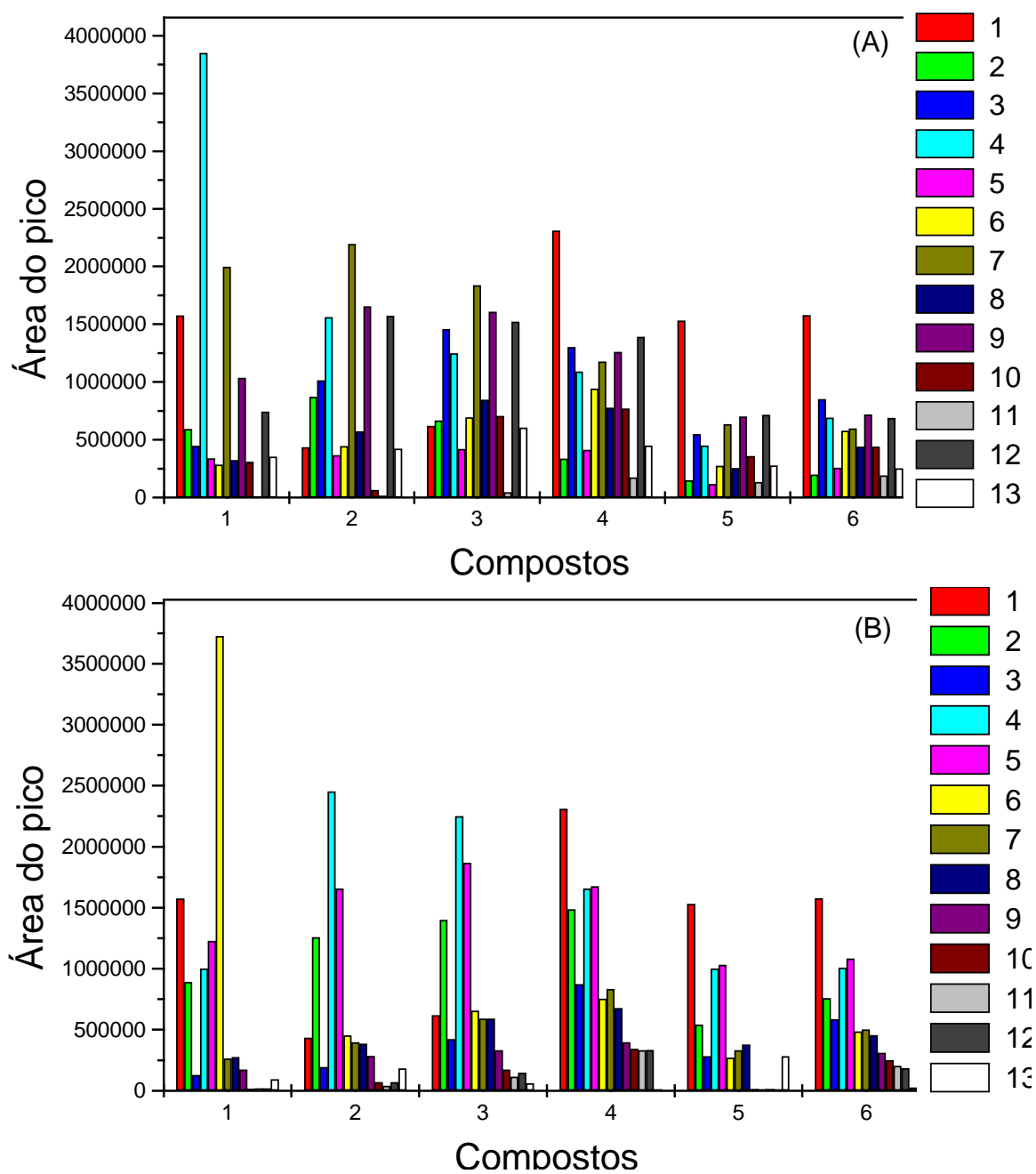


Figura 7 – Resultados obtidos, através do monitoramento nos diferentes tempos de estocagem (A) e coleta (B), da queima da madeira com *diesel*. Os compostos majoritários, representados pelos números 1-6 são n-tetradecano, n-pentadecano, n-hexadecano, pristano, n-octadecano e fitano respectivamente.

Foi possível observar nos gráficos da Figura 7, que todos os compostos provenientes da queima da madeira com o óleo *diesel*, após um mês, ainda estão retidos na amostra, porém, muitos em pequenas quantidades. Mesmo uma parte da amostra sendo submetida a intempéries, pode-se dar continuidade ao trabalho com essas amostras.

Os gráficos mostram que não houve uma diferença significativa entre a forma de armazenamento (coleta da amostra no dia do incêndio seguida de estocagem até a análise e coleta da amostra no dia da análise). Um fator que pode ter influenciado, seria a parte da madeira queimada com *diesel* de onde foram retiradas as amostras para análise cromatográfica. No momento da coleta, partes da amostra podem ter sido recolhidos sem conter traços do combustível, onde pode-se observar que o líquido não estava presente de forma homogênea em toda área da amostra.

4.3. Análise de Madeira Queimada com Gasolina

A gasolina é classificada como um combustível de composição média, onde a quantidade de carbonos varia de 4 a 12. Os aromáticos se encontram em maior quantidade e os BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) ^(18,21) são os componentes que podem diferenciar a gasolina do diesel e do querosene.

Obteve-se um cromatograma de íons totais (TIC) da análise da madeira queimada com gasolina, com cerca de 12 compostos, conforme apresentado na Tabela 4. Através da espectrometria de massas pode-se identificar esses 12 compostos, sendo que foram utilizados apenas os majoritários que foram identificados e são provenientes da queima da gasolina. Os picos em vermelho

indicam os 6 compostos majoritários que foram utilizados na construção dos gráficos.

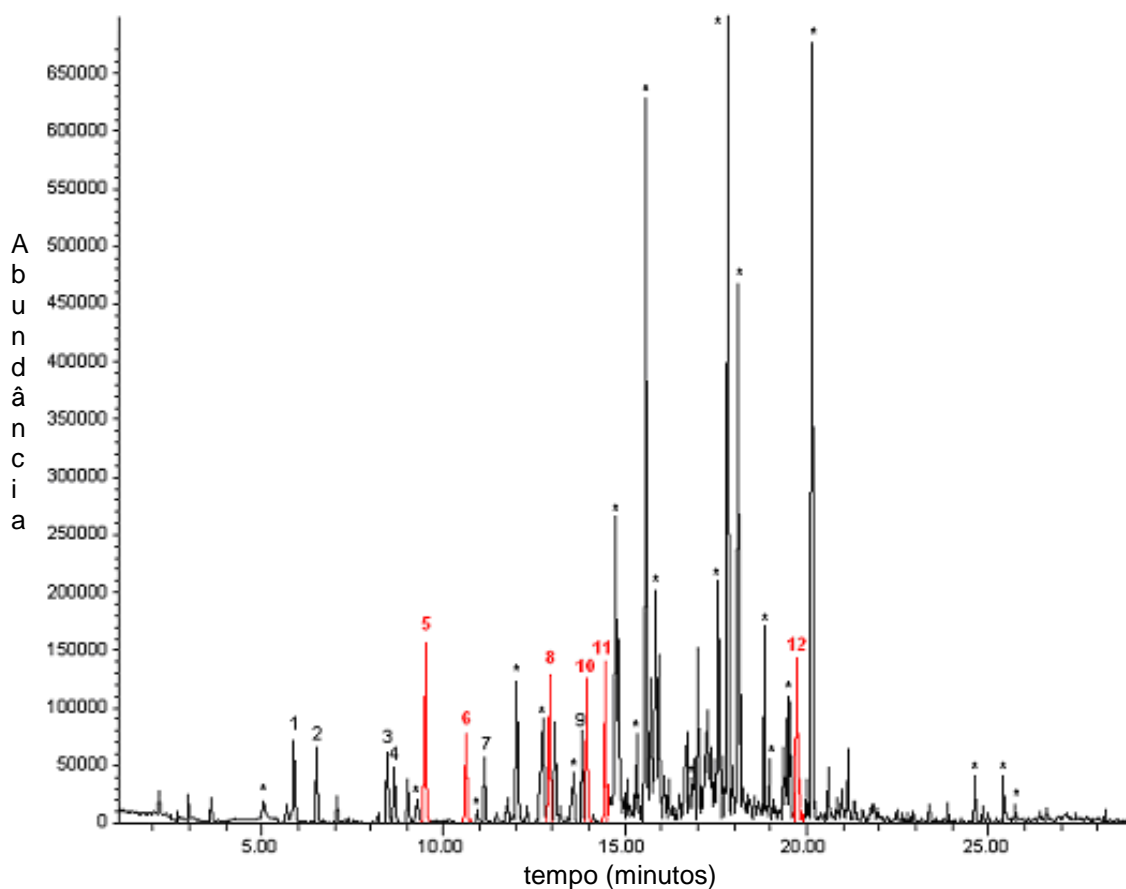


Figura 8 - TIC obtido através da queima da madeira com gasolina. Os compostos 1-12 estão representados na Tabela 4, sendo que os compostos em vermelho são os majoritários. Os picos que apresentam um (*) são referentes aos compostos originados pela madeira.

Na Tabela 4 estão representados os compostos que foram identificados por espectrometria de massa. Os mesmos foram sugeridos pelo banco de dados do programa *ChemStation* B-01-00. Os compostos que estão em vermelho são os compostos majoritários encontrados na queima da gasolina, estes foram escolhidos a fim de facilitar a visualização dos diferentes tempos de análise nos gráficos.

Tabela 4 – Produtos extraídos da amostra de madeira queimada com gasolina através do sistema de SPME-GC-MS, com a fibra de PA.

| Composto | Tempo de retenção (min) | Nome do composto | Probabilidade (%) |
|----------|-------------------------|--------------------------------|-------------------|
| 1 | 5.879 | Etilbenzeno | 72 |
| 2 | 6.494 | p-xileno | 97 |
| 3 | 8.441 | o-etiltolueno | 93 |
| 4 | 8.634 | 1,2,4-trimetilbenzeno | 90 |
| 5 | 9.478 | 1,2,3-trimetilbenzeno | 93 |
| 6 | 10.600 | 1,3,5-trimetilbenzeno | 94 |
| 7 | 11.110 | 1H indeno 2,3-dihidro | 91 |
| 8 | 12.910 | 1H indeno 2,3-dihidro -2-metil | 64 |
| 9 | 13.790 | 1,2,4,5-tetrametilbenzeno | 95 |
| 10 | 13.918 | 1,2,3,5 -tetrametilbenzeno | 93 |
| 11 | 14.430 | 1H indeno 2,3-dihidro-5-metil | 87 |
| 12 | 19.719 | dimetilnaftaleno | 97 |

Na Figura 9 estão representados os gráficos com os resultados obtidos da análise da queima da madeira com a gasolina em relação ao tempo de estocagem (amostra coletada no dia do incêndio e estocada até a análise) e tempo de coleta (amostra coletada no dia da análise).

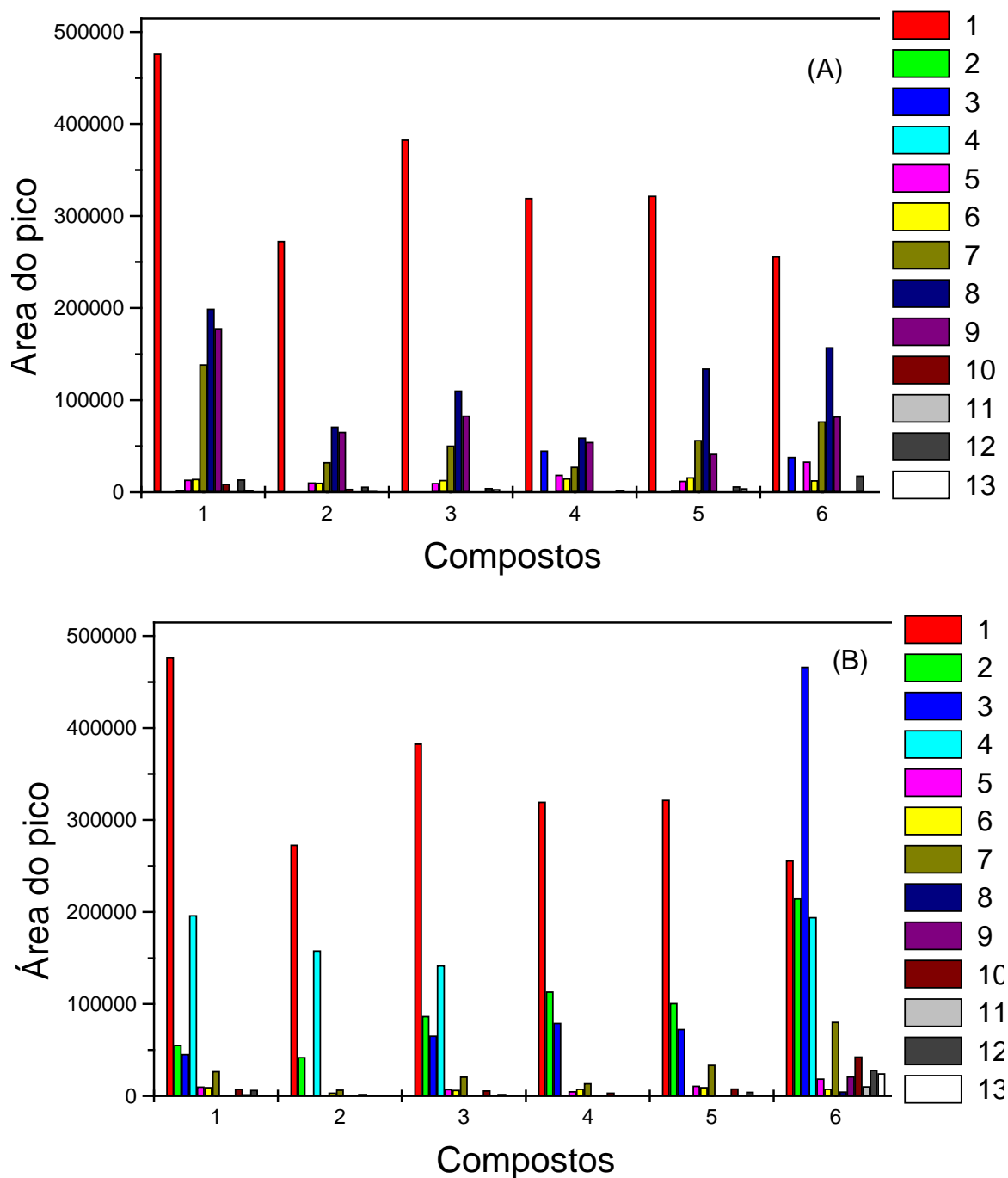


Figura 9 – Resultados obtidos, através do monitoramento nos diferentes tempos de estocagem (A) e coleta (B), da queima da madeira com gasolina. Os compostos majoritários, representados pelos números 1-6 são 1,2,3-trimetilbenzeno, 1,3,5-trimetilbenzeno, 1H indeno (2,3-dihidro-2-metil), 1,2,3,5-tetrametilbenzeno, 1H indeno (2,3-dihidro-5-metil) e 2,3-dimetilnaftaleno respectivamente.

A amostra de madeira queimada com gasolina apresentou um resultado significativo entre o tempo de estocagem e o tempo de coleta, conforme podemos observar na Figura 9. Para o tempo de coleta (B), muitos compostos desapareceram com o decorrer do tempo, devido a evaporação dos compostos, já que o objetivo eram eles ficarem completamente expostos as diferentes condições atmosféricas. Com relação ao tempo de estocagem (A), estes permaneceram retidos por mais tempo, pois os frascos foram lacrados no dia da coleta e simplesmente armazenados em uma estante. A diferença significativa entre as áreas dos compostos para os diferentes tempos de estocagem provavelmente ocorreram devido ao pedaço de madeira a que foi analisado.

4.4. Análise de Madeira Queimada com Querosene

O querosene também é classificado como um produto derivado do petróleo de composição pesada. A quantidade de carbonos varia de 9 a 20. ^(18,21)

Obteve-se um cromatograma de íons totais (TIC) da análise da madeira queimada com querosene, com cerca de 20 compostos, conforme apresentado na Figura 10. Através da espectrometria de massas pode-se identificar esses 20 compostos, sendo que foram utilizados apenas os majoritários que foram identificados e são provenientes da queima do querosene. Os picos em vermelho indicam os 6 compostos majoritários que foram utilizados na construção dos gráficos.

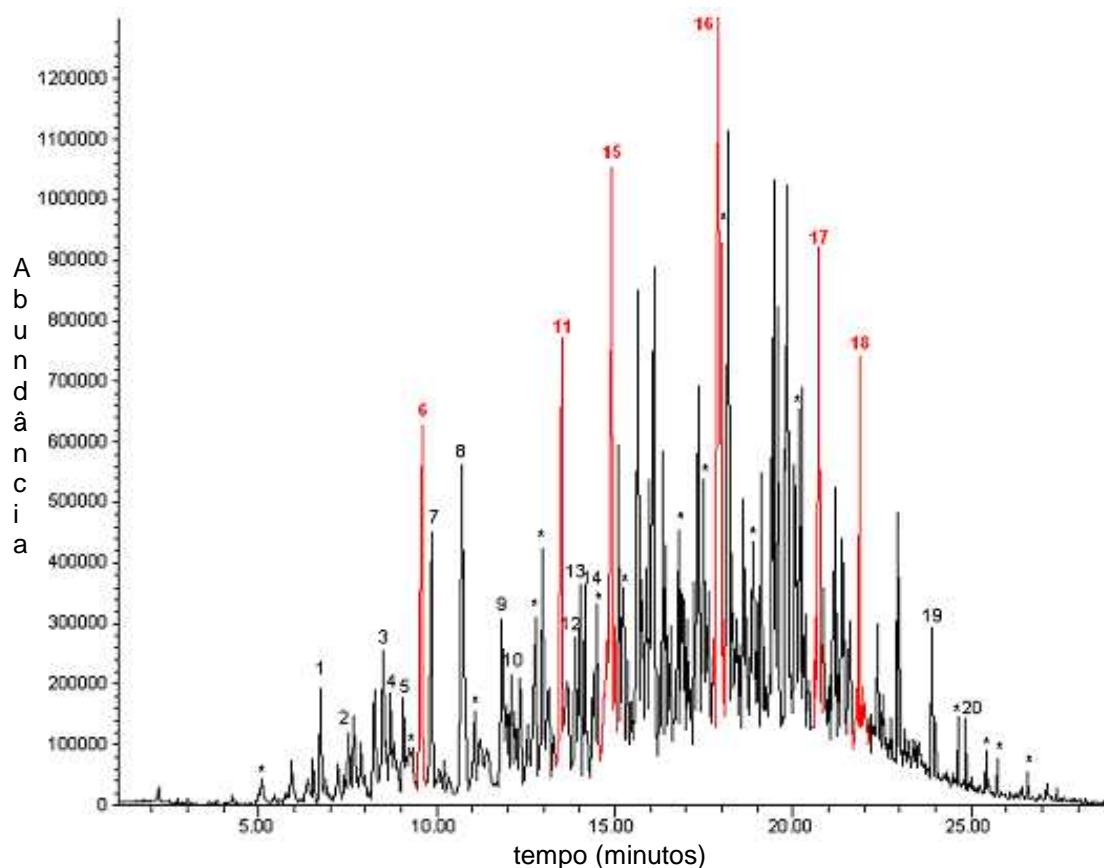


Figura 10 - TIC obtido através da queima da madeira com querosene. Os compostos 1-20 estão representados na Tabela 5. Os picos que apresentam um (*) são referentes aos compostos originados pela madeira.

Na Tabela 5 estão representados os compostos que foram identificados por espectrometria de massa. Os mesmos foram sugeridos pelo banco de dados do programa *ChemStation* B-01-00. Os compostos que estão em vermelho são os compostos majoritários encontrados na queima do querosene, estes foram escolhidos a fim de facilitar a visualização dos diferentes tempos de análise nos gráficos.

Tabela 5 – Produtos extraídos da amostra de madeira queimada com querosene através do sistema de SPME-GC-MS, com a fibra de PA.

| Composto | Tempo de retenção (min) | Nome do composto | Probabilidade (%) |
|----------|-------------------------|----------------------------|-------------------|
| 1 | 6.716 | n-nonano | 97 |
| 2 | 7.514 | propilcicloexano | 90 |
| 3 | 8.451 | 1-etil-4-metilbenzeno | 93 |
| 4 | 8.653 | 1,3,5-trimetilbenzeno | 93 |
| 5 | 9.020 | 1,2,3-trimetilbenzeno | 90 |
| 6 | 9.516 | 1,2,4-trimetilbenzeno | 94 |
| 7 | 9.783 | n-decano | 97 |
| 8 | 10.713 | 1,2,4-trimetilbenzeno | 87 |
| 9 | 11.775 | 1-metil-3-propilbenzeno | 64 |
| 10 | 12.032 | 1-etil-3,5-dimetilbenzeno | 94 |
| 11 | 13.510 | n-undecano | 95 |
| 12 | 13.893 | 1-etil-2,3-dimetilbenzeno | 87 |
| 13 | 14.015 | 1,2,3,5-tetrametilbenzeno | 95 |
| 14 | 14.098 | Decahidro-2-metilnaftaleno | 94 |
| 15 | 15.030 | 1,2,3,4-tetrametilbenzeno | 93 |
| 16 | 19.773 | 1,8-dimetilnaftaleno | 97 |
| 17 | 20.728 | n-pentadecano | 98 |
| 18 | 21.839 | n-hexadecano | 96 |
| 19 | 23.915 | n-octadecano | 98 |
| 20 | 24.842 | n-nonadecano | 98 |

Na Figura 11 estão representados os gráficos com os resultados obtidos da análise da queima da madeira com o querosene em relação ao tempo de estocagem e coleta.

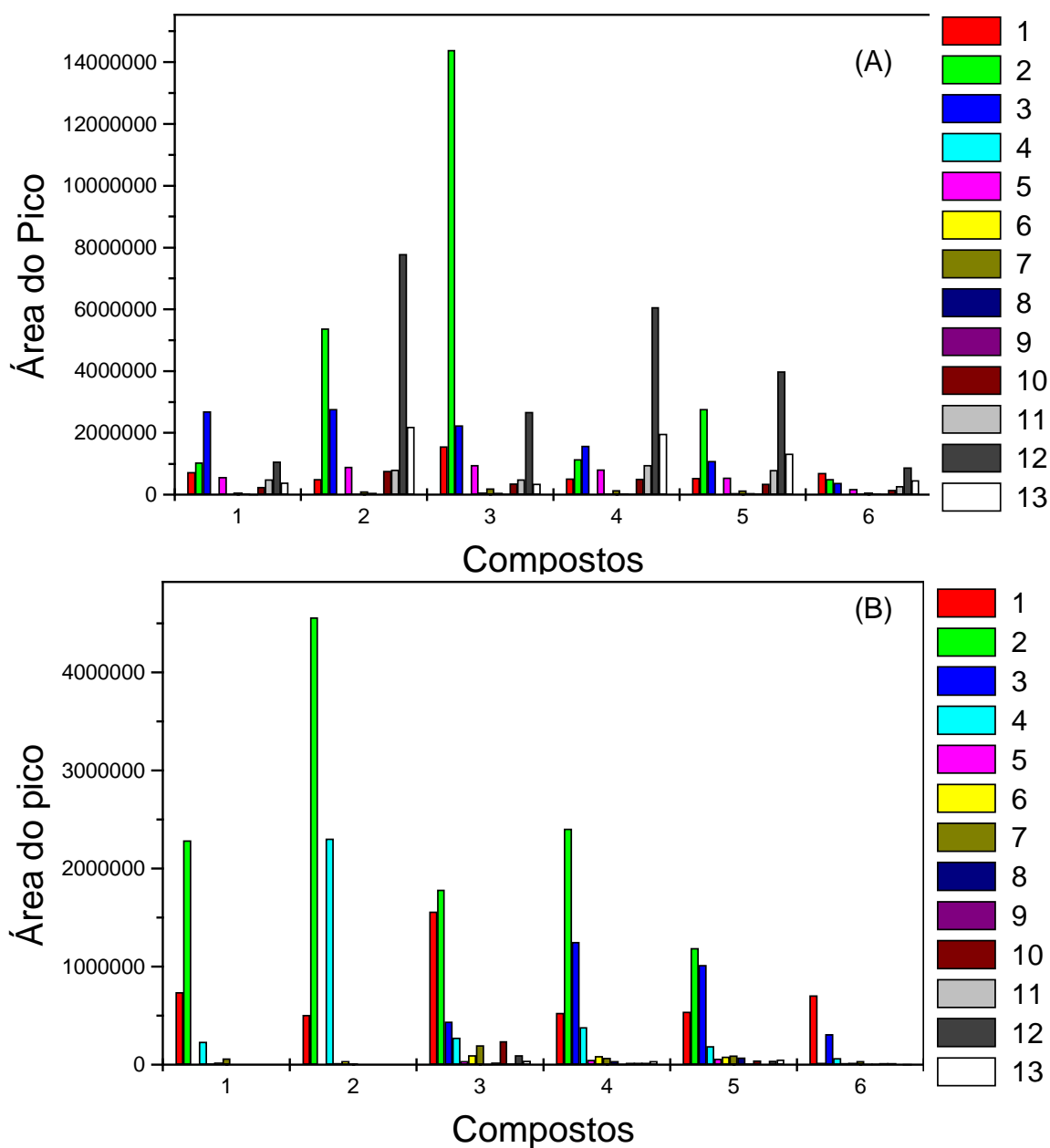


Figura 11 – Resultados obtidos, através do monitoramento nos diferentes tempos de estocagem (A) e coleta (B), da queima da madeira com o querosene. Os compostos majoritários, representados pelos números 1-6 são 1,2,4-trimetilbenzeno, n-undecano, 1,2,3,4-tetrametilbenzeno, 1,8-dimetilnaftaleno, n-pentadecano e n-hexadecano respectivamente.

A amostra de madeira queimada com querosene também apresentou um resultado significativo entre o tempo de estocagem e o tempo de coleta, conforme podemos observar na Figura 11. Para o tempo de coleta (B), muitos compostos desapareceram com o decorrer do tempo, pois os compostos evaporaram, já que o objetivo eram eles ficarem completamente expostos as diferentes condições atmosféricas, como sol, chuva e vento. Com relação ao tempo de estocagem (A), estes permaneceram retidos por mais tempo, que é justificado porque os frascos foram lacrados no dia da coleta e simplesmente armazenados em uma estante. A diferença significativa entre as áreas dos compostos para os diferentes tempos de estocagem provavelmente ocorreram devido ao pedaço de madeira a que foi analisado, ou seja, pode-se ter coletado em um frasco mais carvão do que madeira acarretando nessa diferença.

5. CONCLUSÃO

A técnica de HS-SPME-GC-MS mostrou-se adequada para estudos de remanescentes de incêndios. Através desta, foi possível monitorar compostos contidos em materiais que haviam sofrido queima, neste caso, madeira queimada com combustível.

A SPME mostrou-se bastante sensível, o que proporcionou após 40 dias de análise, a detecção de traços dos três agentes acelerantes nas amostras, mesmo uma parte delas, sendo submetidas a intempéries. Este estudo demonstrou a possibilidade de coleta da amostra de incêndio muito tempo após o mesmo ter ocorrido para fins de identificação do material acelerante utilizado. Entretanto, a localização da coleta nos escombros de incêndio mostrou-se fundamental para posterior análise.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALPENDURA, M. F., Solid-phase microextraction: a promising technique for sample preparation in environmental analysis - A review, **Journal of Chromatography A**, 889, 3, (2000).
2. SALLEH, S.H., SAITO, Y., JINNO, K.; An approach to solventless sample preparation procedure for pesticides analysis using solid phase microextraction/supercritical fluid extraction technique; **Analytica Chimica Acta**; 418, 69, (2000).
3. BORTOLUZZI, J. H; Confecção de Fibras de Microextração em Fase Sólida (SPME) e Aplicação na Determinação de Produtos da Degradação Térmica do Poli(propileno), **Dissertação de Mestrado Submetida ao Centro de Ciências Físicas e Matemáticas**, Curso de Pós-Graduação em Química – Universidade Federal de Santa Catarina, (2003).
4. FURTON, K. G., ALMIRALL, J. R., et. al., Application of Solid-Phase Microextraction to the Recovery of Explosives and Liquid Residues from Forensic Specimens, **Journal of Chromatography A**, 885, 419-432, (2000).
5. FURTON, K. G., ALMIRALL, J. R., et. al., presented at the Southern Association of Forensic Scientists Fall 1994 Meeting, Orlando, FL, 7-10 September, (1994).
6. HARRIS, A. C., WHEELER, J. F., GC-MS of Ignitable Liquids Using Solvent-Desorbed SPME for Automates Analysis, **Journal of Forensic Sciences**, 48(1), 67-73, (2003).
7. FURTON, K. G., ALMIRALL, J. R., et. al., A Simple, Inexpensive Rapid, Sensitive and Solventless Method for the Accelerants from Fire Debris Based on SPME, **Journal of High Resolution Chromatography**, 18, 625, (1995).

8. FURTON, K. G., Wang, J., ALMIRALL, J. R., et. al., The Detection and Analysis of Ignitable Liquids Residues Extracted from Human Skin Using SPME/GC, **Journal of Forensic Sciences**, 45, 461, (2000).
9. BERTSCH, W., Chemical Analysis of Fire Debris, **Analytical Chemistry**, 68, 541A-545A, (1996).
10. ARTHUR, C.L., PAWLISZYN, J., Solid Phase Microextraction with Thermal-Desorption Using Fused-Silica Optical Fibers, **Analytical Chemistry**, 62, 2145, (1990).
11. KOMATSU, EMY; VAZ, JORGE M., Otimização dos parâmetros de extração para determinação multiresíduo de pesticidas em amostras de água empregando microextração em fase sólida, **Química Nova** (vol.27; nº 5), São Paulo, 2004.
12. PAWLISZYN, J., Solid Phase Microextraction: Theory and Practice, Wiley-VCH, New York, (1997).
13. VALENTE, A. L. P., AUGUSTO, F., Micro-extração por Fase Sólida, **Química Nova**, 23(4), 523, (2000).
14. OLIVEIRA, A. F.; ROCHA, E. C.; Aplicação de Óxido de Nióbio (v) com Fase Extratora para Micro-Extração em Fase Sólida, Trabalho de Conclusão de Curso - TCC, UFSC, (2003).
15. LORD, H., PAWLISZYN, J., Microextraction of Drugs, **Journal of Chromatography A**, 63 (1994).
16. SUPELCO INC., Chromatography Products (catálogo), Supelco, Bellefonte, PA, (1996).

17. CAFE, A. D., Analysis of Accelerants in Fire Debris by Capillary Gas Liquid Chromatography, Departament of Material Science University, Sydney, (1988).
18. STAUFFER, E., LENTINI, J. J., ASTM Standards for Fire Debris Analysis: A Review, **Forensic Science International**, 132, 63-67, (2003).
19. CALDERARA, S., GARDEBAS, D., MARTINEZ, F., Solid Phase Microextraction Coupled with On-Column GC/ECD for the Post-Blast Analysis of Organic Explosives, **Forensic Science International**, 137, 6–12, (2003).
20. PACHECO, DENISE S., Detecção de agentes acelerantes de incêndios usando a microextração em fase sólida e a cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas. Trabalho de Conclusão de Curso - TCC, UFSC, (2004).
21. ALMIRALL, J. R., FURTON, K. G., Characterization of Background and Pyrolysis Products that May Interfere with the Forensic Analysis of Fire Debris, **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 71, 51-67, (2004).

7 – ANEXOS

Anexo 1 – Áreas obtidas nas análises cromatográficas de estocagem e coleta da madeira queimada com diesel para construção dos gráficos.

| Estocagem Coleta | tetradecano | pentadecano | hexadecano | pristano | octadecano | fitano |
|---------------------|-------------|-------------|------------|----------|------------|---------|
| Amostra 1 | 1575263 | 436201 | 617427 | 2311552 | 1530827 | 1578657 |
| | 1575263 | 436201 | 617427 | 2311552 | 1530827 | 1578657 |
| Amostra 2 | 592076 | 871786 | 666521 | 336638 | 149128 | 199162 |
| | 891568 | 1258277 | 1400431 | 1486265 | 541949 | 759361 |
| Amostra 3 | 445304 | 1014421 | 1458559 | 1302908 | 550031 | 850530 |
| | 128383 | 193177 | 421610 | 873051 | 280875 | 585502 |
| Amostra 4 | 3848027 | 1559959 | 1247855 | 1089589 | 448011 | 691476 |
| | 1000791 | 2454121 | 2251412 | 1658010 | 999675 | 1006868 |
| Amostra 5 | 340254 | 365409 | 420027 | 411171 | 115651 | 259569 |
| | 1227826 | 1657126 | 1868715 | 1673879 | 1030725 | 1082665 |
| Amostra 6 | 283967 | 444280 | 693618 | 942261 | 274785 | 577231 |
| | 3726688 | 453673 | 657764 | 752877 | 271188 | 484441 |
| Amostra 7 | 1999352 | 2194787 | 1836171 | 1176626 | 635653 | 597022 |
| | 263916 | 397218 | 590109 | 832454 | 332062 | 502468 |
| Amostra 8 | 323901 | 573156 | 848221 | 778181 | 255758 | 439665 |
| | 255901 | 385333 | 591599 | 678026 | 377105 | 456367 |

| | | | | | | |
|---------|---------|---------|---------|---------|--------|--------|
| Amostra | 1035807 | 1654483 | 1607342 | 1262759 | 701152 | 717661 |
| 9 | 172516 | 283957 | 330423 | 397164 | 12140 | 311032 |
| Amostra | 310218 | 65316 | 705376 | 769167 | 357710 | 438779 |
| 10 | 17383 | 70588 | 171927 | 345084 | 11070 | 251174 |
| Amostra | 11048 | 20533 | 45280 | 173392 | 133202 | 189855 |
| 11 | 24582 | 38384 | 113931 | 330633 | 13575 | 204239 |
| Amostra | 742245 | 1574393 | 1522626 | 1389846 | 715806 | 689851 |
| 12 | 24671 | 70223 | 145276 | 333760 | 11620 | 184115 |
| Amostra | 353432 | 422645 | 605248 | 448507 | 276888 | 254121 |
| 13 | 94078 | 181088 | 60289 | 10636 | 280099 | 26743 |

Anexo 2 – Áreas obtidas nas análises cromatográficas de estocagem e coleta da madeira queimada com gasolina para construção dos gráficos.

| Estocagem Coleta | 1,2,3-trimetil benzeno | 1,3,5-trimetil benzeno | 1H indeno (2,3-dihidro- 2-metil) | 1,2,3,5- tetrametil benzeno | 1H indeno (2,3-dihidro- 5-metil) | 2,3-dimetil naftaleno |
|---------------------|---------------------------|---------------------------|--|-----------------------------------|--|--------------------------|
| Amostra 1 | 476378 | 272987 | 383050 | 319772 | 321972 | 256240 |
| | 476378 | 272987 | 383050 | 319772 | 321972 | 256240 |
| Amostra 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 55511 | 42366 | 86795 | 113395 | 100943 | 214641 |
| Amostra 3 | 0 | 0 | 0 | 45340 | 0 | 38425 |
| | 45654 | 0 | 65563 | 79556 | 72788 | 466685 |
| Amostra 4 | 2257 | 0 | 0 | 0 | 1719 | 0 |
| | 196332 | 158176 | 141738 | 0 | 0 | 194610 |
| Amostra 5 | 13597 | 10739 | 10033 | 19049 | 12221 | 33180 |
| | 10341 | 0 | 7527 | 5390 | 11361 | 19092 |
| Amostra 6 | 14284 | 10383 | 13296 | 15102 | 16442 | 12880 |
| | 9583 | 3797 | 6820 | 7859 | 9666 | 7988 |
| Amostra 7 | 138820 | 32583 | 50677 | 27627 | 56467 | 76880 |
| | 26996 | 7004 | 20983 | 14028 | 33893 | 80694 |
| Amostra 8 | 199533 | 71404 | 110618 | 59334 | 134695 | 157544 |
| | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 4835 |
| Amostra 9 | 178149 | 65578 | 83130 | 54679 | 41602 | 82390 |
| | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 21366 |

| | | | | | | |
|---------------|-------|------|------|------|------|-------|
| Amostra 10 | 8861 | 3599 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 8072 | 3021 | 6038 | 3737 | 8257 | 42935 |
| Amostra 11 | 527 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 2302 | 0 | 0 | 0 | 1340 | 10681 |
| Amostra 12 | 14018 | 5942 | 4702 | 0 | 6311 | 1876 |
| | 6795 | 0 | 3043 | 0 | 4651 | 28157 |
| Amostra 13 | 2413 | 1221 | 3307 | 2420 | 4366 | 0 |
| | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 24763 |

Anexo 3 – Áreas obtidas nas análises cromatográficas de estocagem e coleta da madeira queimada com querosene para construção dos gráficos.

| Estocagem Coleta | 1,2,4-trimetil benzeno | undecano | 1,2,3,4- tetrametil benzeno | 1,8-dimetil naftaleno | pentadecano | hexadecano |
|---------------------|---------------------------|----------|-----------------------------------|--------------------------|-------------|------------|
| Amostra | 737786 | 506388 | 1557704 | 527110 | 540285 | 708243 |
| 1 | 737786 | 506388 | 1557704 | 527110 | 540285 | 708243 |
| Amostra | 1046849 | 5382819 | 14386509 | 1143088 | 2779508 | 506829 |
| 2 | 2288596 | 4557463 | 1785084 | 2406091 | 1184528 | 23459 |
| Amostra | 2694900 | 2773355 | 2237603 | 1575650 | 1088081 | 381339 |
| 3 | 0 | 0 | 441110 | 1251834 | 1014641 | 311643 |
| Amostra | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 4 | 230617 | 2301978 | 274262 | 380051 | 187165 | 65362 |
| Amostra | 569179 | 907696 | 958355 | 811640 | 555305 | 177740 |
| 5 | 8746 | 15810 | 39708 | 47883 | 58533 | 20663 |
| Amostra | 12610 | 14038 | 93901 | 39745 | 56157 | 40782 |
| 6 | 28211 | 37074 | 94858 | 88092 | 80503 | 26979 |
| Amostra | 94710 | 115585 | 205223 | 144046 | 128112 | 87216 |
| 7 | 61463 | 11482 | 196848 | 70826 | 91667 | 37210 |
| Amostra | 26624 | 69273 | 70616 | 45035 | 47933 | 44032 |
| 8 | 0 | 0 | 6896 | 33674 | 72554 | 3384 |
| Amostra | 2393 | 0 | 17370 | 8645 | 43294 | 18493 |
| 9 | 0 | 0 | 29114 | 6848 | 9064 | 7443 |

| | | | | | | |
|---------|---------|---------|---------|----------|---------|--------|
| Amostra | 252401 | 764898 | 358769 | 509117 | 349732 | 149325 |
| 10 | 0 | 0 | 239699 | 25304 | 44156 | 19820 |
| Amostra | 492023 | 807667 | 495164 | 959495 | 796840 | 281748 |
| 11 | 0 | 0 | 14129 | 23000 | 0 | 16618 |
| Amostra | 1064726 | 7785628 | 2677097 | 60611405 | 3988586 | 888286 |
| 12 | 0 | 0 | 96707 | 24192 | 42504 | 0 |
| Amostra | 388700 | 2194689 | 349404 | 1974737 | 1329617 | 467287 |
| 13 | 0 | 0 | 40803 | 38249 | 50252 | 1516 |

